

Synthesen, Zonenschmelze und Ultra-Rot-Spektren
der normalen, primären Alkohole $C_{19}H_{39}OH$ bis $C_{30}H_{61}OH$
(Auszug)

=====

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerd R e n n e r
aus Berlin - Charlottenburg

**Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1959

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. SPECHT

Berichterstatter: Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. HESSE

Langkettige, aliphatische Alkohole mit 16 bis 30 C-Atomen sind, mit Fettsäuren oft gleicher Kettenlänge verestert, als Wachse in der Natur weit verbreitet¹⁾. Man findet sie gleicherweise bei Pflanzen und Insekten mannigfaltig verwendet. Es ist deswegen nicht verwunderlich, daß man sich schon sehr früh der Aufklärung dieser Wachse zuwandte. Im Vordergrund stand natürlich die Untersuchung des Bienenwachses, das ein Gemisch aus Fettalkohol, Fettsäuren, Estern und Paraffinen ist¹⁾. Jedoch ist es bis heute noch nicht ganz gelungen, die Einzelkomponenten aus dem Gemisch rationell und vor allem in reinster Form in Substanz zu isolieren. Wohl die besten Ergebnisse erzielt man mit einem von FUCHS und DE JONG ausgearbeiteten chromatographischen Verfahren²⁾.

Die speziell für Bienenwachs ausgearbeitete Methode ist jedoch schwer auf ähnliche Substanzgemische zu übertragen, wenn davon nur sehr kleine Mengen vorliegen, wie das bei den meisten Pflanzen- und Insektenwachsen der Fall sein wird. Hier scheint nun mit Vorteil die Zonenschmelzmethode³⁾ anwendbar zu sein. Sie kann noch mit kleinen Mengen, etwa 2 mg, durchgeführt werden und führt zu sehr reinen Endprodukten auch dann, wenn infolge niedrigen Dampfdruckes eine Destillation nur mehr schwierig ausführbar ist. Gerade aber die höheren Wachsalkohole und die Fettsäuren sind wenig flüchtig und lassen sich auch nie vollständig durch wiederholtes Umkristallisieren von Beimengungen mit ähnlichem Substanzcharakter befreien. Selbst bei übersichtlicher Synthese bleibt, wie bei der Gewinnung aus Naturprodukten, die Endreinigung problematisch. Um nun möglichst reine Endprodukte zu erhalten, galt der erste Teil dieser Arbeit dem Aufbau der lückenlosen Reihe der normalen, aliphatischen, primären Alkohole von $C_{19}H_{39}OH$ bis $C_{30}H_{61}OH$ aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten. Die Anwendung verschiedener Synthesen, deren Wege in Tabelle 1 und 2 aufgeführt sind, sollte einen Reinheitsvergleich der Endprodukte ermöglichen. Als weiterer Teil der Arbeit war die bestmögliche Reinigung mit Hilfe der Zonenschmelze⁴⁾ und die spektroskopische Untersuchung der Alkohole im ultra-roten Bereich vorgesehen.

Tabelle 1

C-Atomzahl d. primären Alkohole	N a m e des Alkohols	Synthese aus Verbindungen mit den C-Atomzahlen n_1 und n_2	Ausgangs- Verbindung	Kettenverlängerung erreicht mit	Schmp. der Alkohole vor Anwendung der Zonenschmelze
n	$C_n H_{2n+2} O$				
19	Nonadecanol	18 + 1	$C_{18} H_{37} Br$	Kohlendioxyd	63-63,5°
20	Eikosanol	18 + 2	$C_{18} H_{37} J$	Malonsäureester	73,5°
23	Trikosanol	18 + 5	$C_{18} H_{37} J$	Cyclopentanon	75,5°
24	Tetrakosanol	18 + 6	$C_{18} H_{37} Br$	Adipinsäure	79,5°
26	Hexakosanol	18 + 8	$C_{18} H_{37} Br$	Korksäure	81,7°
27	Heptakosanol	19 + 8	$C_{19} H_{39} Br$	Korksäure	81,5°
28	Octakosanol	18 + 10	$C_{18} H_{37} Br$	Sebazinsäure	84,5°
29	Nonakosanol	19 + 10	$C_{19} H_{39} Br$	Sebazinsäure	84,0°

Tabelle 2

C-Atomzahl d. primären Alkohole n	Name des Alkohols $C_n H_{2n+2} O$	Synthese aus Verbindungen mit den C-Atomzahlen n_1 und n_2	Ausgangs- Verbindung	Kettenverlängerung erreicht mit	Schmp. der Alkohole vor Anwendung der Zonenschmelze
21	Heneikosanol	22 - 1	$C_{22} H_{44} O_2$	---	71,5°
21	Heneikosanol	22 - 1	$C_{22} H_{44} O_2$	---	69 - 70°
22	Dokosanol	22 + 0	$C_{22} H_{44} O_2$	---	73,5°
22	Dokosanol	16 + 6	$C_{16} H_{32} O_2$	Cyclohexanon	73°
23	Trikosanol	22 + 1	$C_{22} H_{44} O_2$	Diazomethan	76°
24	Tetrakosanol	22 + 2	$C_{22} H_{45} J$	Malonsäureester	79°
24	Tetrakosanol	18 + 6	$C_{18} H_{36} O_2$	Cyclohexanon	78°
25	Pentakosanol	24 + 1	$C_{24} H_{49} J$	Kaliumcyanid	78,5°
30	Triakontanol	22 + 8	$C_{22} H_{45} Br$	Korksäure	86,5°

Abb. 1 zeigt die endgültigen Schmelzpunktkurven der von uns hergestellten Alkohole nach Reinigung der Produkte mittels der Zonenschmelze.

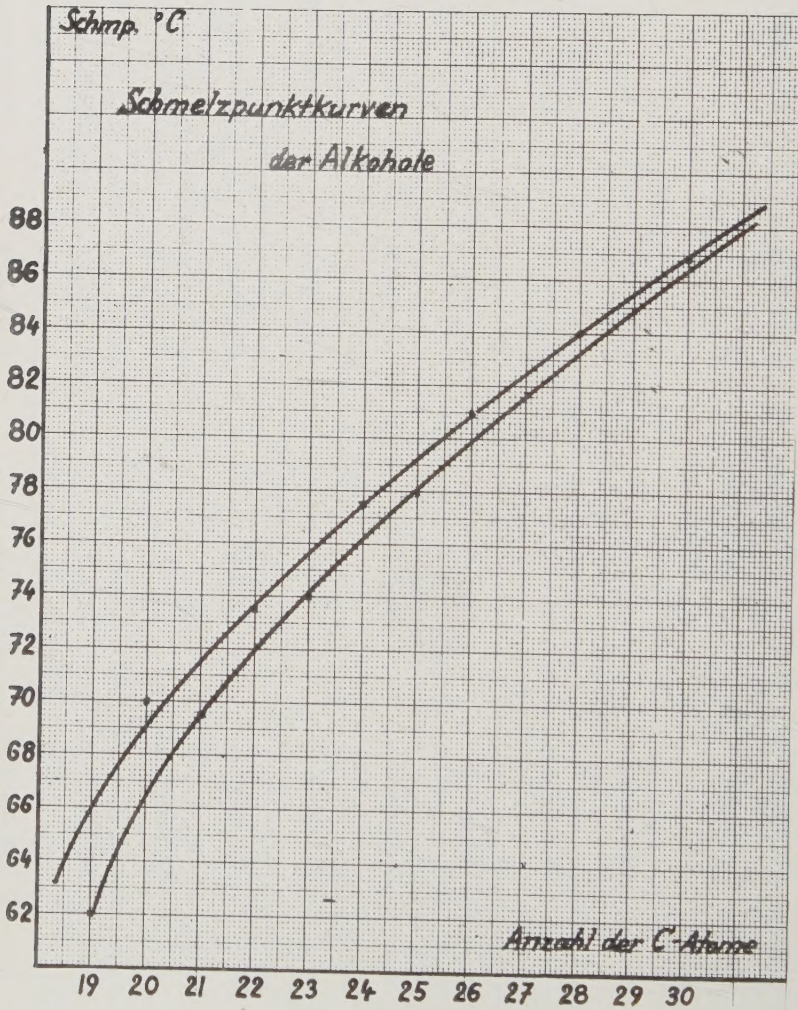


Abb. 1

Polymorphie der höhermolekularen Alkohole

Beim Verdampfen des Lösungsmittels scheiden sich die Alkohole meist in schönen, charakteristischen Kristallen ab. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Form des Kristalls ist dabei zu berücksichtigen. So zeigen die Alkohole aus CCl_4 eine exakte Rautenform.

Nun gelang es uns, beim Erwärmen unter dem Schmelzpunktsmikroskop von besonders schön ausgeprägten rautenförmigen Alkoholkristallen unterhalb des Schmp. eine Veränderung des Kristalls festzustellen. Es handelt sich dabei um eine im engsten Temperaturbereich quer zur Rautenlängsachse vor sich gehende Faserung. Da der Vorgang stets reproduzierbar war, und von allen Alkoholen gezeigt wurde, konnte es sich nur um einen Umwandlungspunkt zweier Modifikationen handeln.

Durch die Anwesenheit eines Umwandlungspunktes war der Vorgang als "enantiotrop" festgelegt. Da aber auch nach Überschreiten der Umwandlungstemp. die Rautenform, also die äußere Gestalt des jetzt unbeständigen Kristalls, erhalten bleibt, spricht man besser von Pseudomorphie.

Abb. 2 gibt die Umwandlungspunkte der Alkohole wieder.

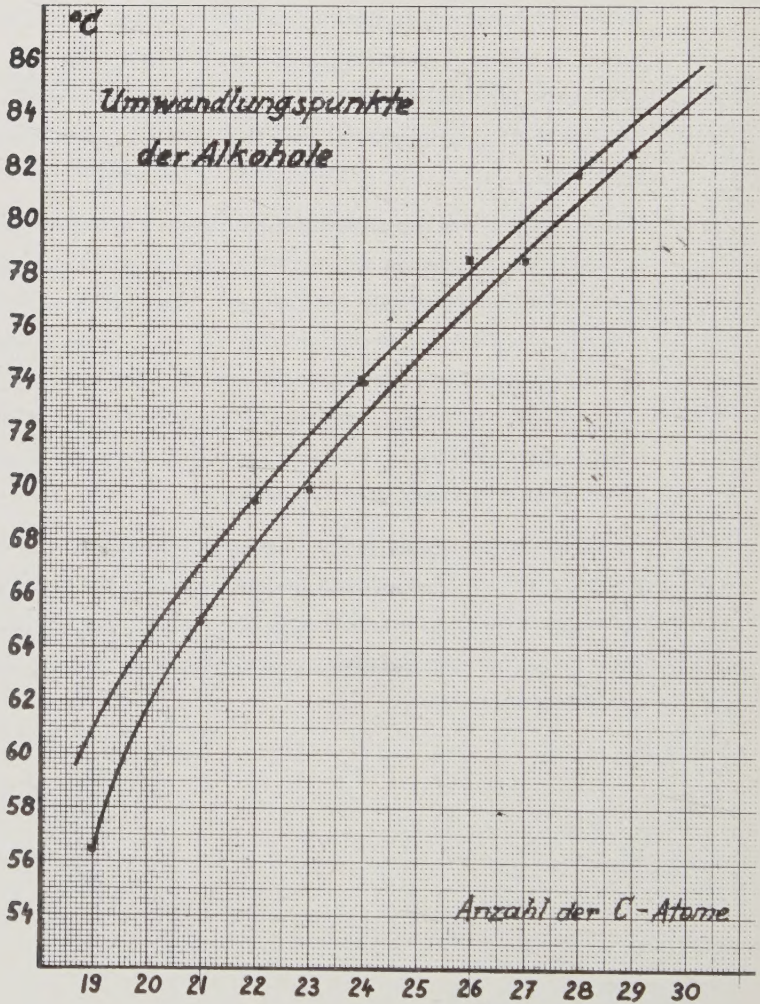


Abb. 2

Untersuchungen der höhermolekularen Alkohole
im ultra-roten Spektralbereich

Die Untersuchungen werden so vorgenommen, daß auf einem selbstgefertigten NaCl-Fenster etwas Substanz geschmolzen und diese durch Aufpressen eines zweiten vorgewärmten Fensters zu einem dünnen Flüssigkeitsfilm auseinandergepreßt wird. Nach dem Erkalten kristallisiert zwischen den beiden NaCl-Platten eine dünne Substanzschicht aus, die im ultra-roten Bereich untersucht wurde. Die fest aneinander haftenden NaCl-Fenster befestigt man vor einer Irisblende, deren Durchmesser so verändert wird, daß der Lichtstrahl nur durch die aufgetragene Substanz geht. Diese behelfsmäßige Einrichtung für geringe Substanzmengen hat sich bis zu ca. 1 mg gut bewährt.

In Abb. 3 wird die Lage und die Intensität der Alkoholbanden aufgezeigt.

Tabelle 4 gibt die Deutung und Zuordnung dieser Banden wieder.

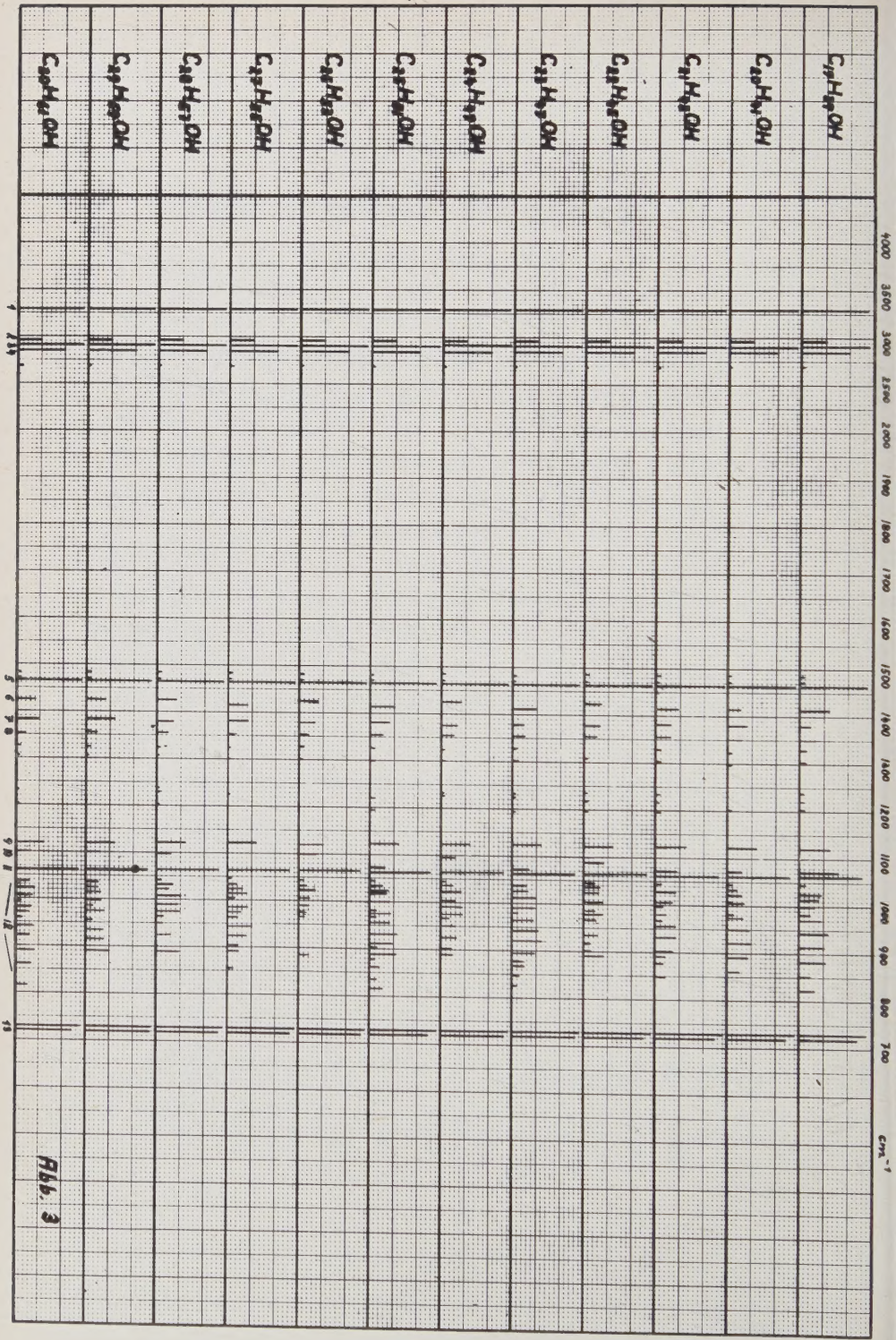


Tabelle 4

Nr. 1	3276 - 3295 K	OH-Valenzschwingung Polymere Assoziation.
Nr. 2	ca. 2960 K	Unsymmetrische CH_3 -Valenzschwingung.
Nr. 3	ca. 2924 K	Unsymmetrische CH_2 -Valenzschwingung.
Nr. 4	2850 K	Symmetrische CH_2 -Valenzschwingung.
Nr. 5	1465 K	CH_2 -Deformationsschw. und unsymmetr. CH_3 -Deformationsschwingung.
Nr. 6	1412 - 1426 K	? Vielleicht Zusammenhang mit OH- Deformationsschwingung.
Nr. 7	1375 - 1382 K	Symmetrische CH_3 -Deformationsschwin- gung.
Nr. 8	1350 - 1356 K	OH-Deformationsschwingung.
Nr. 9	1120 - 1123 K	C-C Valenzschwingung.
Nr. 10	1087 - 1102 K	Vermutlich C-C Valenzschwingung.
Nr. 11	1065 K	OH-Deformationsschwingung bzw. C-O- Valenzschwingung.
Nr. 12		Gibt den Bereich der C-C Valenz- schwingung wieder.
Nr. 13	720 + 730 K	Doppelbande. Gerüstschwingung: $-(\text{CH}_2)_n$ - wobei $n \geq 4$ (streng genommen: CH_2 -Rocking- schwingung).

Polarisationsmessungen im ultra-roten Spektralbereich

Bei Kristallen mit strenger Orientierung hängt die Absorptionsstärke einer Bande von dem Winkel zwischen der Dipolmomentsänderungsrichtung und der Schwingungsrichtung der polarisierten Strahlung ab. Stehen beide senkrecht aufeinander, dann erfolgt keine, liegen sie parallel zueinander, dann erfolgt maximale Anregung; dazwischen findet ein gleitender Übergang statt.

Bei uns wurde an einem gut ausgeprägten rautenförmigen Alkoholkristall die Rautenlängsachse als Bezugsrichtung gewählt, da eine zur Klärung der Vorzugsrichtung vorausgehende Messung im Gebiet der C-C Valenzschwingungen eine stärkere Absorption mit parallel zur Rautenlängsachse als eine mit parallel zur kleinen Rautenachse schwingendem Licht zeigte.

Man erhält beim Durchstrahlen des Kristalls mit polarisiertem Licht einmal mit parallel zur Bezugsrichtung schwingendem Licht und einmal mit senkrecht dazu schwingendem zwei Spektren, die sich durch mehr oder weniger unterschiedliche Stärke gleicher Banden unterscheiden. Diese Erscheinung nennt man Dichroismus. Man spricht von s - Dichroismus, wenn die Absorption für die senkrecht zur Vorzugsrichtung schwingende, von p - Dichroismus, wenn sie für die parallel dazu schwingende Komponente der polarisierten Strahlung stärker ist. Das dichroitische Verhältnis ist:

$$\mathcal{D} = \frac{E_p}{E_s} \quad (E = \text{Extinktion})$$

$$s - \text{Dichroismus:} \quad \mathcal{D} < 1$$

$$p - \text{Dichroismus:} \quad \mathcal{D} > 1$$

Es wurde an dem Beckmann IR-4-Apparat der Dichroismus eines rautenförmigen Alkoholkristalls untersucht. Dazu wurde der Kristall zwischen zwei KBr Preßscheiben befestigt und im Apparat so angeordnet, daß die Rautenlängsachse mit dem Spalt einen Winkel von 45° bildet. Der Strahlengang wurde mittels eines Linsensystems fokussiert, so daß der Lichtstrahl nur durch den Kristall ging. Der Polarisator wurde ebenfalls, um die Apparatepolarisation auszuschalten, um 45° gedreht.

Da es uns vor allem interessierte, wie die langkettigen Moleküle in dem Rautenkristall angeordnet sind, wurde der noch kaum erforschte Bereich $8 - \text{ca. } 12 \mu$ ($1250 - \text{ca. } 800 \text{ K}$), der den C-C Valenzschwingungen zugeordnet ist, untersucht.

Die Aufnahmen ergaben einen starken p - Dichroismus. Nach Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses $\mathcal{V}$ konnte der Winkel ε , den im Mittel die Molekülachsen mit der Bezugsrichtung bilden, berechnet werden. Das dichroitische Verhältnis hängt mit diesem, die Orientierungsgüte kennzeichnenden Winkel, durch die Formel

$$\mathcal{V} = 2 \cdot \text{ctg}^2 \varepsilon$$

zusammen, wenn der untersuchten Schwingung eine Änderung des Dipolmomentes parallel zur Molekülachse zukommt^{5, 6)}.

Wenn wir nun annehmen, daß die Moleküle vollkommen unorientiert sind, wie es z. B. bei einem amorphen Festkörper der Fall ist, dann muß sich für $\mathcal{V}$ der Wert 1 ergeben. Denn mit parallel und senkrecht zur Vorzugsrichtung schwingendem Licht wird die gleiche Dipolmomentsänderung erfolgen. Der Winkel ε ergibt dann den Wert von $54^{\circ} 44'$.

Nun können wir uns den Idealfall vorstellen, daß die Änderung des Dipolmomentes nur in der Vorzugsrichtung erfolgt, senkrecht dagegen keine. Das wäre der Fall bei vollkommener Orientierung längs der Bezugsrichtung.

Das dichroitische Verhältnis ergibt sich zu $\mathcal{V} = \infty$ und der Winkel ε bekommt den Wert 0.

Werden die Dipolmomente senkrecht zur Vorzugsrichtung geändert, parallel überhaupt nicht, dann wird $\nu = 0$ und $\epsilon = 90^\circ$.

In dem von uns untersuchten Bereich der C-C Valenzschwingungen ergab sich nach Bestimmung des dichroitischen Verhältnisses ν der einzelnen Banden der Mittelwert für $\epsilon = 30^\circ$. Daraus resultierte, da die spitzen Winkel des rauteenförmigen Kristalls 64° betragen, daß die Molekülketten parallel zu den Kanten angeordnet sind.

Literatur:

1) A. H. WARTH

The Chemistry and Technology of Waxes, New York 1956
S. 76-342.

2) FUCHS u. DE JONG

Fette und Seifen, Anstrichmittel 56, 218 (1954).

3) G. HESSE u. H. SCHILDKNECHT

Z. f. Angew. Chem. 68, 641 (1956).

4) H. SCHILDKNECHT

Z. f. Naturforschung 12b, 23 (1957).

5) W. BRÜGEL

Einführung in die Ultrarotspektroskopie.

6) E. J. AMBROSE, A. E. ELLIOT, R. B. TEMPLE

Proc. Roy. Soc. London S. A. 199, 183 (1949).

Lebenslauf

Am 12. Mai 1930 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Josef Renner und seiner Ehefrau Magdalena, geb. Müller, in Berlin-Charlottenburg geboren. Dort besuchte ich 2 Jahre die Volksschule. Nach dienstlicher Versetzung meines Vaters nach Lichtenfels in Oberfranken kam ich, nach weiteren 2 Jahren Volksschule, in das Internat der Oberrealschule Marktbreit bei Würzburg, wo ich bis Kriegsende 1945 verblieb. Meine restliche Schulzeit absolvierte ich bis zur 6. Klasse in Lichtenfels und bis zur 8. Klasse an der Oberrealschule Kronach in Oberfranken. Im Juni 1950 erhielt ich den Reifevermerk. Am 6. 4. 1951 begann ich nach 6-monatiger Tätigkeit im Bergwerk mit dem Studium der Chemie an der Hochschule Bamberg, wo ich im Dezember 1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte. Im Sommersemester 1955 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen. Nach einem Wechsel im Wintersemester 1955 an die Technische Universität Berlin begann ich im April 1956 im Organischen Institut der Universität Erlangen mit der Diplomarbeit, die ich im Dezember desselben Jahres abschließen konnte. Nach Ablegung der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im November 1957 arbeitete ich von Januar 1958 bis Mai 1959 an meiner Doktorarbeit.

